

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

Yasushi Tohi et al.

Application No.: 10/695,833

Filed: October 30, 2003

For: PROCESS FOR PREPARING LOW  
MOLECULAR WEIGHT OLEFIN (CO)  
POLYMER AND POLYMERIZATION  
CATALYST USED THEREFOR



) MAIL STOP ISSUE FEE

) Group Art Unit: 1713

) Examiner: C CAIXIA LU

) Confirmation No.: 7189

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country:	JAPAN
Patent Application No.:	2002-316579
Filed:	10-30-2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said foreign application. Said prior foreign application is referred to in the oath or declaration and the Application Data Sheet. Acknowledgement of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BUCHANAN INGERSOLL & ROONEY PC

Date: May 24, 2007

By: \_\_\_\_\_

*Robert G. Mukai*  
Robert G. Mukai  
Registration No. 28531

P.O. Box 1404  
Alexandria, VA 22313-1404  
703 836 6620

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 6 5 7 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
the country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 2 - 3 1 6 5 7 9

願 人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

2 0 0 7 年 5 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋 誠

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001652

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/64  
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 土肥 靖

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 浦川 奈央美

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社内

【氏名】 大川 和範

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社内

【氏名】 筒井 俊之

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】エチレン系ワックスの製造方法

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

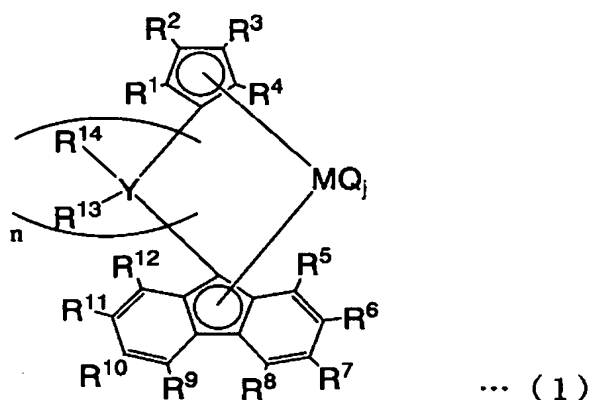
(A) 下記一般式 (1) で表される第 4 族遷移金属化合物、

(B) 前記第 4 族遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、  
および

(C) 有機アルミニウム化合物

を含むオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が 3 以上のオレフィンとを共重合させて、極限粘度  $[\eta]$  が  $0.60 \text{ dl/g}$  以下であるエチレン (共) 重合体を形成させることを特徴とするエチレン系ワックスの製造方法。

## 【化 1】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^1$ から $R^{14}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $M$ はTi、ZrまたはHfであり、 $Y$ は第14族原子であり、 $Q$ はハロゲン、炭素数が1～10の炭化水素基、炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子、および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組合せで選ばれ、 $n$ は2～4の整数、 $j$ は1～4の整数である。)

**【請求項 2】**

エチレンの単独重合、あるいはエチレンと炭素原子数が 3 以上のオレフィンとを共重合する際の重合温度が 100℃以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレン系ワックスの製造方法。

**【請求項 3】**

エチレンの単独重合、あるいはエチレンと炭素原子数が 3 以上のオレフィンとを共重合する際の平均滞留時間が 1 時間以下である請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のエチレン系ワックスの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、エチレン系ワックスの製造方法に関し、さらに詳しくは分子量分布の狭いエチレン系ワックスを高い生産性で製造するエチレン系ワックスの製造方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

ポリエチレンワックスなどのオレフィン系低分子量重合体は、たとえば顔料分散剤、樹脂加工助剤、印刷インキ用添加剤、塗料用添加剤、ゴム加工助剤、繊維処理剤などの用途に用いられている。また、オレフィン系低分子量重合体は、トナー用離型剤にも用いられている。近年、省エネルギー化の観点から低温定着トナーが求められており、低温での離型性のよいワックス、すなわち同一組成、同一分子量であっても、融点の低いワックスの出現が望まれている。

ところでこのようなオレフィン系低分子量重合体を製造する方法としては、従来から工業的には通常チタン系触媒が使用されている。しかし、この触媒系では触媒単位量当たりの低分子量重合体の収量は大きく、高活性であるという利点はあるが、重合系内の気相の水素分圧を大きく維持することが必要であり、その結果、アルカンの副生が多いという欠点があった。さらには、得られた低分子量重合体の分子量分布が広く、とくに分子量が 1000 以下の低分子量重合体においては、ベタつきが大きいために、低分子量部を除去しなければ上記の用途には使

用することが困難であった。

#### 【0003】

これらの欠点を改善する方法として、特開昭59-210905号公報にはバナジウム系触媒による低分子量重合体を製造する方法が提案されている。この公報にはチタン系触媒に比べ、低水素分圧下で分子量分布の狭い低分子量重合体を製造できることが記載されているが、分子量分布などが必ずしも充分ではなかった。また、本願出願人は、特開昭60-78462号において、(A) 周期律表の第4族、第5族及び第6族よりなる群から選ばれた遷移金属の化合物、(B) アルミノオキサンからなるメタロセン系触媒の存在下に、エチレンを重合させるかまたはエチレンを $\alpha$ -オレフィンとを重合させるエチレン系ワックスの製造方法を提案している。この方法によると、分子量分布の狭いエチレン系ワックスを製造することが可能であるが、さらに生産性に優れたエチレン系ワックスの製造方法が望まれている。

#### 【0004】

さらに、特開平1-203410号公報、特開平6-49129号公報などには、メタロセンとアルミノオキサンとからなるメタロセン系触媒を用いてエチレン系ワックスを製造することが記載されているが、これらの方法も生産性が必ずしも充分ではない。重合温度を高くすると、重合熱の除熱が容易になり、生産性を向上させることができるが、触媒単位重量当りの低分子量重合体の収量が低下するという問題があった。

#### 【0005】

本出願人は、既に特開平8-239414号において、(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む第IVB族遷移金属化合物と、(B) 前記(A)と反応してイオン対を形成する化合物と、(C) 有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを(共)重合させるエチレン系ワックスの製造方法を提案している。この方法によると、分子量分布の狭いエチレン系ワックスを高い生産効率で製造することが可能であるが、さらに生産性と品質に優れたエチレン系ワックスの製造方法が望まれている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記のような従来技術における問題点に鑑み鋭意検討を重ねた結果、特定の炭化水素基またはジエン含有遷移金属化合物の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が3以上のオレフィンとを共重合させると、高い生産性で分子量分布の狭いエチレン系ワックスが得られることを見出した。また、100℃以上の温度で上記の（共）重合を行うとさらに高い生産性で分子量分布が狭く、融点や極限粘度が低いエチレン系ワックスが得られることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、分子量分布の狭いエチレン系ワックスを効率よく製造する方法を提供することを目的としている。

### 【0007】

#### 【発明を解決するための手段】

本発明は、

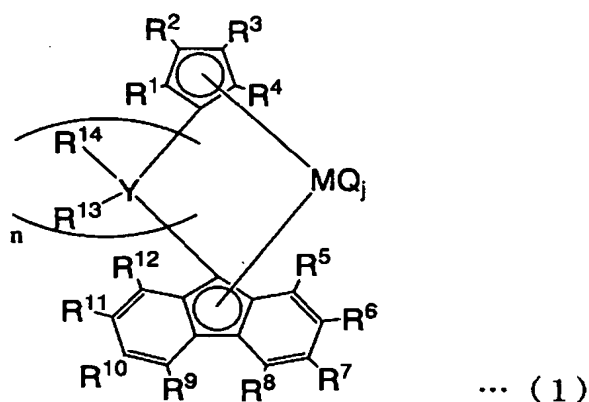
(A) 下記一般式（1）で表される第4族遷移金属化合物、

(B) 前記第4族遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物、および

(C) 有機アルミニウム化合物

を含むオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が3以上のオレフィンとを共重合させて、極限粘度  $[\eta]$  が  $0.60 \text{ dl/g}$  以下であるエチレン（共）重合体を形成させることを特徴とするエチレン系ワックスの製造方法に関する。

#### 【化2】





(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^1$ から $R^{14}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $M$ は $Ti$ 、 $Zr$ または $Hf$ であり、 $Y$ は第14族原子であり、 $Q$ はハロゲン、炭素数が1～10の炭化水素基、炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子、および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組合せで選ばれ、 $n$ は2～4の整数、 $j$ は1～4の整数である。)

#### 【0008】

本発明では、前記のエチレン単独重合体やエチレン共重合体を形成する際の重合または共重合における重合温度が100℃以上であることが好ましい。また、この重合または共重合における平均滞留時間は1時間以下であることが好ましい。本発明では、特に前記重合または共重合における重合温度が100℃以上であり、且つ平均滞留時間が1時間以下であることが好ましい。

#### 【0009】

以下、本発明に係るエチレン系ワックスの製造方法について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

#### 【0010】

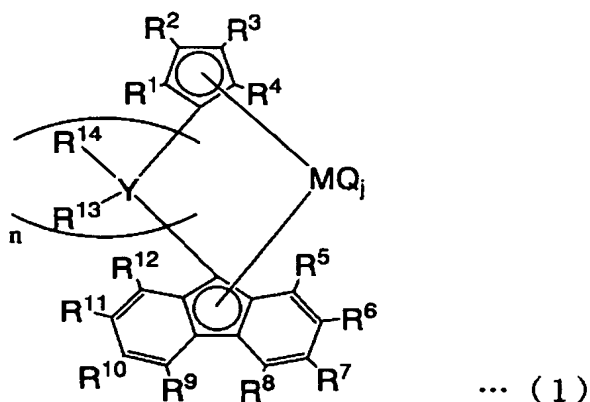
まず、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

#### (A) 第4族遷移金属化合物

本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する成分のうち、(A) 第4族遷移金属化合物は下記一般式(1)で表される。

#### 【0011】

## 【化3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^1$ から $R^{14}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $M$ は $Ti$ 、 $Zr$ または $Hf$ であり、 $Y$ は第14族原子であり、 $Q$ はハロゲン、炭素数が1～10の炭化水素基、炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子、および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組合せで選ばれ、 $n$ は2～4の整数、 $j$ は1～4の整数である。

## 【0012】

上記一般式(1)において、炭化水素基としては、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアリールアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアルキルアリール基であり、1つ以上の環構造を含んでいてもよい。その具体例としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、メンチル、ノルボルニル、ベンジル、2-フェニルエチル、1-テトラヒドロナフチル、1-メチル-1-テトラヒドロナフチル、フェニル、ナフチル、トリル等が挙げら

れる。

### 【0013】

上記一般式(1)において、ケイ素含有炭化水素基としては、好ましくはケイ素数1~4、炭素数3~20のアルキルまたはアリールシリル基であり、その具体例としては、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。

本発明において、上記一般式(1)の $R^1$ から $R^{14}$ は水素、炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましい炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基の具体例としては、上記と同様のものを挙げることができる。

上記一般式(1)のシクロペンタジエニル環上の $R^1$ から $R^{14}$ までの隣接した置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。

### 【0014】

一般式(1)のMは、周期律表第4族元素、すなわちジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

Yは第14族原子であり、好ましくは炭素原子または珪素原子である。nは2~4の整数であり、好ましくは2または3、特に好ましくは2である。Qはハロゲン、炭素数が1~10の炭化水素基、炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組み合わせで選ばれる。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1,1-ジエチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1,1,2,2-テトラメチルプロピル、sec-ブチル、tert-ブチル、1,1-ジメチルブチル、1,1,3-トリメチルブチル、ネオペンチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシル、1-メチル-1-シクロヘキシル等が挙げられる。炭素数が10以下の中性、共役または非共役ジエンの具体例としては、s-シス-またはs-トランス- $\eta^4$ -1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- $\eta^4$ -1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- $\eta^4$ -3-メチル-1,3-ペンタジエン、s-シス-またはs-トラン

ス- $\eta^{4-1,4}$ -ジベンジル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- $\eta^{4-2,4}$ -ヘキサジエン、s-シス-またはs-トランス- $\eta^{4-1,3}$ -ペンタジエン、s-シス-またはs-トランス- $\eta^{4-1,4}$ -ジトリル-1,3-ブタジエン、s-シス-またはs-トランス- $\eta^{4-1,4}$ -ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエン等が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、アセテート、ベンゾエート等のカルボキシレート基、メシレート、トシレート等のスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。j が 2 以上の整数である場合は、複数の Q は同一でも異なってもよい。





#### 【0015】





以下に、上記一般式(1)で表される第4族遷移金属化合物の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。一般式(1)に示す第4族遷移金属化合物のMQ<sub>j</sub>(金属部分)を除いたリガンド構造を、表記上、Cp(シクロペンタジエニル環部分)、Bridge(架橋部分)、Flu(フルオレニル環部分)の3つに分け、それぞれの部分構造の具体例を、及びそれらの組み合わせによるリガンド構造の具体例を以下に示す。尚、CpおよびBridgeの具体例において、黒丸(●)で示した点は、それぞれBridgeおよびCpとの結合点を表す。



#### 【0016】

【化4】

〔Cpの具体例〕

	a1
	a2
	a3
	a4






	a5
	a6
	a7
	a8





	a9
	a10

【0017】

【化5】

〔Bridgeの具体例〕

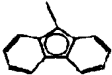
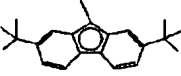
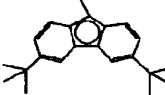
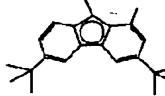
	b1
	b2
	b3
	b4
	b5

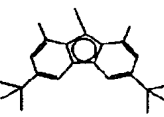
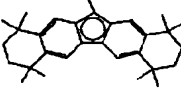
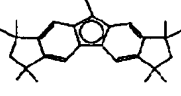
	b6
	b7
	b8
	b9

【0018】

## 【化6】

【Fluの具体例】

	c1
	c2
	c3
	c4

	c5
	c6
	c7

【0019】

## 【化7】

〔リガンド構造の具体例〕

No.	Cp	Bridge	Flu
1	a1	b1	c1
2	a1	b1	c2
3	a1	b1	c3
4	a1	b1	c4
5	a1	b1	c5
6	a1	b1	c6
7	a1	b1	c7
8	a1	b2	c1
9	a1	b2	c2
10	a1	b2	c3
11	a1	b2	c4
12	a1	b2	c5
13	a1	b2	c6
14	a1	b2	c7
15	a1	b3	c1
16	a1	b3	c2
17	a1	b3	c3
18	a1	b3	c4
19	a1	b3	c5
20	a1	b3	c6
21	a1	b3	c7
22	a1	b4	c1
23	a1	b4	c2
24	a1	b4	c3
25	a1	b4	c4
26	a1	b4	c5
27	a1	b4	c6
28	a1	b4	c7
29	a1	b5	c1
30	a1	b5	c2
31	a1	b5	c3
32	a1	b5	c4
33	a1	b5	c5
34	a1	b5	c6
35	a1	b5	c7
36	a1	b6	c1
37	a1	b6	c2
38	a1	b6	c3
39	a1	b6	c4
40	a1	b6	c5
41	a1	b6	c6
42	a1	b6	c7

No.	Cp	Bridge	Flu
43	a1	b7	c1
44	a1	b7	c2
45	a1	b7	c3
46	a1	b7	c4
47	a1	b7	c5
48	a1	b7	c6
49	a1	b7	c7
50	a1	b8	c1
51	a1	b8	c2
52	a1	b8	c3
53	a1	b8	c4
54	a1	b8	c5
55	a1	b8	c6
56	a1	b8	c7
57	a1	b9	c1
58	a1	b9	c2
59	a1	b9	c3
60	a1	b9	c4
61	a1	b9	c5
62	a1	b9	c6
63	a1	b9	c7
64	a2	b1	c1
65	a2	b1	c2
66	a2	b1	c3
67	a2	b1	c4
68	a2	b1	c5
69	a2	b1	c6
70	a2	b1	c7
71	a2	b2	c1
72	a2	b2	c2
73	a2	b2	c3
74	a2	b2	c4
75	a2	b2	c5
76	a2	b2	c6
77	a2	b2	c7
78	a2	b3	c1
79	a2	b3	c2
80	a2	b3	c3
81	a2	b3	c4
82	a2	b3	c5
83	a2	b3	c6
84	a2	b3	c7

No.	Cp	Bridge	Flu
85	a2	b4	c1
86	a2	b4	c2
87	a2	b4	c3
88	a2	b4	c4
89	a2	b4	c5
90	a2	b4	c6
91	a2	b4	c7
92	a2	b5	c1
93	a2	b5	c2
94	a2	b5	c3
95	a2	b5	c4
96	a2	b5	c5
97	a2	b5	c6
98	a2	b5	c7
99	a2	b6	c1
100	a2	b6	c2
101	a2	b6	c3
102	a2	b6	c4
103	a2	b6	c5
104	a2	b6	c6
105	a2	b6	c7
106	a2	b7	c1
107	a2	b7	c2
108	a2	b7	c3
109	a2	b7	c4
110	a2	b7	c5
111	a2	b7	c6
112	a2	b7	c7
113	a2	b8	c1
114	a2	b8	c2
115	a2	b8	c3
116	a2	b8	c4
117	a2	b8	c5
118	a2	b8	c6
119	a2	b8	c7
120	a2	b9	c1
121	a2	b9	c2
122	a2	b9	c3
123	a2	b9	c4
124	a2	b9	c5
125	a2	b9	c6
126	a2	b9	c7

【0020】

## 【化 8】

No.	Cp	Bridge	Flu
127	a3	b1	c1
128	a3	b1	c2
129	a3	b1	c3
130	a3	b1	c4
131	a3	b1	c5
132	a3	b1	c6
133	a3	b1	c7
134	a3	b2	c1
135	a3	b2	c2
136	a3	b2	c3
137	a3	b2	c4
138	a3	b2	c5
139	a3	b2	c6
140	a3	b2	c7
141	a3	b3	c1
142	a3	b3	c2
143	a3	b3	c3
144	a3	b3	c4
145	a3	b3	c5
146	a3	b3	c6
147	a3	b3	c7
148	a3	b4	c1
149	a3	b4	c2
150	a3	b4	c3
151	a3	b4	c4
152	a3	b4	c5
153	a3	b4	c6
154	a3	b4	c7
155	a3	b5	c1
156	a3	b5	c2
157	a3	b5	c3
158	a3	b5	c4
159	a3	b5	c5
160	a3	b5	c6
161	a3	b5	c7
162	a3	b6	c1
163	a3	b6	c2
164	a3	b6	c3
165	a3	b6	c4
166	a3	b6	c5
167	a3	b6	c6
168	a3	b6	c7

No.	Cp	Bridge	Flu
169	a3	b7	c1
170	a3	b7	c2
171	a3	b7	c3
172	a3	b7	c4
173	a3	b7	c5
174	a3	b7	c6
175	a3	b7	c7
176	a3	b8	c1
177	a3	b8	c2
178	a3	b8	c3
179	a3	b8	c4
180	a3	b8	c5
181	a3	b8	c6
182	a3	b8	c7
183	a3	b9	c1
184	a3	b9	c2
185	a3	b9	c3
186	a3	b9	c4
187	a3	b9	c5
188	a3	b9	c6
189	a3	b9	c7
190	a4	b1	c1
191	a4	b1	c2
192	a4	b1	c3
193	a4	b1	c4
194	a4	b1	c5
195	a4	b1	c6
196	a4	b1	c7
197	a4	b2	c1
198	a4	b2	c2
199	a4	b2	c3
200	a4	b2	c4
201	a4	b2	c5
202	a4	b2	c6
203	a4	b2	c7
204	a4	b3	c1
205	a4	b3	c2
206	a4	b3	c3
207	a4	b3	c4
208	a4	b3	c5
209	a4	b3	c6
210	a4	b3	c7

No.	Cp	Bridge	Flu
211	a4	b4	c1
212	a4	b4	c2
213	a4	b4	c3
214	a4	b4	c4
215	a4	b4	c5
216	a4	b4	c6
217	a4	b4	c7
218	a4	b5	c1
219	a4	b5	c2
220	a4	b5	c3
221	a4	b5	c4
222	a4	b5	c5
223	a4	b5	c6
224	a4	b5	c7
225	a4	b6	c1
226	a4	b6	c2
227	a4	b6	c3
228	a4	b6	c4
229	a4	b6	c5
230	a4	b6	c6
231	a4	b6	c7
232	a4	b7	c1
233	a4	b7	c2
234	a4	b7	c3
235	a4	b7	c4
236	a4	b7	c5
237	a4	b7	c6
238	a4	b7	c7
239	a4	b8	c1
240	a4	b8	c2
241	a4	b8	c3
242	a4	b8	c4
243	a4	b8	c5
244	a4	b8	c6
245	a4	b8	c7
246	a4	b9	c1
247	a4	b9	c2
248	a4	b9	c3
249	a4	b9	c4
250	a4	b9	c5
251	a4	b9	c6
252	a4	b9	c7

【0021】



## 【化9】

No.	Cp	Bridge	Flu
253	a5	b1	c1
254	a5	b1	c2
255	a5	b1	c3
256	a5	b1	c4
257	a5	b1	c5
258	a5	b1	c6
259	a5	b1	c7
260	a5	b2	c1
261	a5	b2	c2
262	a5	b2	c3
263	a5	b2	c4
264	a5	b2	c5
265	a5	b2	c6
266	a5	b2	c7
267	a5	b3	c1
268	a5	b3	c2
269	a5	b3	c3
270	a5	b3	c4
271	a5	b3	c5
272	a5	b3	c6
273	a5	b3	c7
274	a5	b4	c1
275	a5	b4	c2
276	a5	b4	c3
277	a5	b4	c4
278	a5	b4	c5
279	a5	b4	c6
280	a5	b4	c7
281	a5	b5	c1
282	a5	b5	c2
283	a5	b5	c3
284	a5	b5	c4
285	a5	b5	c5
286	a5	b5	c6
287	a5	b5	c7
288	a5	b6	c1
289	a5	b6	c2
290	a5	b6	c3
291	a5	b6	c4
292	a5	b6	c5
293	a5	b6	c6
294	a5	b6	c7

No.	Cp	Bridge	Flu
295	a5	b7	c1
296	a5	b7	c2
297	a5	b7	c3
298	a5	b7	c4
299	a5	b7	c5
300	a5	b7	c6
301	a5	b7	c7
302	a5	b8	c1
303	a5	b8	c2
304	a5	b8	c3
305	a5	b8	c4
306	a5	b8	c5
307	a5	b8	c6
308	a5	b8	c7
309	a5	b9	c1
310	a5	b9	c2
311	a5	b9	c3
312	a5	b9	c4
313	a5	b9	c5
314	a5	b9	c6
315	a5	b9	c7
316	a6	b1	c1
317	a6	b1	c2
318	a6	b1	c3
319	a6	b1	c4
320	a6	b1	c5
321	a6	b1	c6
322	a6	b1	c7
323	a6	b2	c1
324	a6	b2	c2
325	a6	b2	c3
326	a6	b2	c4
327	a6	b2	c5
328	a6	b2	c6
329	a6	b2	c7
330	a6	b3	c1
331	a6	b3	c2
332	a6	b3	c3
333	a6	b3	c4
334	a6	b3	c5
335	a6	b3	c6
336	a6	b3	c7

No.	Cp	Bridge	Flu
337	a6	b4	c1
338	a6	b4	c2
339	a6	b4	c3
340	a6	b4	c4
341	a6	b4	c5
342	a6	b4	c6
343	a6	b4	c7
344	a6	b5	c1
345	a6	b5	c2
346	a6	b5	c3
347	a6	b5	c4
348	a6	b5	c5
349	a6	b5	c6
350	a6	b5	c7
351	a6	b6	c1
352	a6	b6	c2
353	a6	b6	c3
354	a6	b6	c4
355	a6	b6	c5
356	a6	b6	c6
357	a6	b6	c7
358	a6	b7	c1
359	a6	b7	c2
360	a6	b7	c3
361	a6	b7	c4
362	a6	b7	c5
363	a6	b7	c6
364	a6	b7	c7
365	a6	b8	c1
366	a6	b8	c2
367	a6	b8	c3
368	a6	b8	c4
369	a6	b8	c5
370	a6	b8	c6
371	a6	b8	c7
372	a6	b9	c1
373	a6	b9	c2
374	a6	b9	c3
375	a6	b9	c4
376	a6	b9	c5
377	a6	b9	c6
378	a6	b9	c7

【0022】

【化10】

No.	Cp	Bridge	Flu
379	a7	b1	c1
380	a7	b1	c2
381	a7	b1	c3
382	a7	b1	c4
383	a7	b1	c5
384	a7	b1	c6
385	a7	b1	c7
386	a7	b2	c1
387	a7	b2	c2
388	a7	b2	c3
389	a7	b2	c4
390	a7	b2	c5
391	a7	b2	c6
392	a7	b2	c7
393	a7	b3	c1
394	a7	b3	c2
395	a7	b3	c3
396	a7	b3	c4
397	a7	b3	c5
398	a7	b3	c6
399	a7	b3	c7
400	a7	b4	c1
401	a7	b4	c2
402	a7	b4	c3
403	a7	b4	c4
404	a7	b4	c5
405	a7	b4	c6
406	a7	b4	c7
407	a7	b5	c1
408	a7	b5	c2
409	a7	b5	c3
410	a7	b5	c4
411	a7	b5	c5
412	a7	b5	c6
413	a7	b5	c7
414	a7	b6	c1
415	a7	b6	c2
416	a7	b6	c3
417	a7	b6	c4
418	a7	b6	c5
419	a7	b6	c6
420	a7	b6	c7

No.	Cp	Bridge	Flu
421	a7	b7	c1
422	a7	b7	c2
423	a7	b7	c3
424	a7	b7	c4
425	a7	b7	c5
426	a7	b7	c6
427	a7	b7	c7
428	a7	b8	c1
429	a7	b8	c2
430	a7	b8	c3
431	a7	b8	c4
432	a7	b8	c5
433	a7	b8	c6
434	a7	b8	c7
435	a7	b9	c1
436	a7	b9	c2
437	a7	b9	c3
438	a7	b9	c4
439	a7	b9	c5
440	a7	b9	c6
441	a7	b9	c7
442	a8	b1	c1
443	a8	b1	c2
444	a8	b1	c3
445	a8	b1	c4
446	a8	b1	c5
447	a8	b1	c6
448	a8	b1	c7
449	a8	b2	c1
450	a8	b2	c2
451	a8	b2	c3
452	a8	b2	c4
453	a8	b2	c5
454	a8	b2	c6
455	a8	b2	c7
456	a8	b3	c1
457	a8	b3	c2
458	a8	b3	c3
459	a8	b3	c4
460	a8	b3	c5
461	a8	b3	c6
462	a8	b3	c7

No.	Cp	Bridge	Flu
463	a8	b4	c1
464	a8	b4	c2
465	a8	b4	c3
466	a8	b4	c4
467	a8	b4	c5
468	a8	b4	c6
469	a8	b4	c7
470	a8	b5	c1
471	a8	b5	c2
472	a8	b5	c3
473	a8	b5	c4
474	a8	b5	c5
475	a8	b5	c6
476	a8	b5	c7
477	a8	b6	c1
478	a8	b6	c2
479	a8	b6	c3
480	a8	b6	c4
481	a8	b6	c5
482	a8	b6	c6
483	a8	b6	c7
484	a8	b7	c1
485	a8	b7	c2
486	a8	b7	c3
487	a8	b7	c4
488	a8	b7	c5
489	a8	b7	c6
490	a8	b7	c7
491	a8	b8	c1
492	a8	b8	c2
493	a8	b8	c3
494	a8	b8	c4
495	a8	b8	c5
496	a8	b8	c6
497	a8	b8	c7
498	a8	b9	c1
499	a8	b9	c2
500	a8	b9	c3
501	a8	b9	c4
502	a8	b9	c5
503	a8	b9	c6
504	a8	b9	c7

【0023】

## 【化11】

No.	Cp	Bridge	Flu
505	a9	b1	c1
506	a9	b1	c2
507	a9	b1	c3
508	a9	b1	c4
509	a9	b1	c5
510	a9	b1	c6
511	a9	b1	c7
512	a9	b2	c1
513	a9	b2	c2
514	a9	b2	c3
515	a9	b2	c4
516	a9	b2	c5
517	a9	b2	c6
518	a9	b2	c7
519	a9	b3	c1
520	a9	b3	c2
521	a9	b3	c3
522	a9	b3	c4
523	a9	b3	c5
524	a9	b3	c6
525	a9	b3	c7
526	a9	b4	c1
527	a9	b4	c2
528	a9	b4	c3
529	a9	b4	c4
530	a9	b4	c5
531	a9	b4	c6
532	a9	b4	c7
533	a9	b5	c1
534	a9	b5	c2
535	a9	b5	c3
536	a9	b5	c4
537	a9	b5	c5
538	a9	b5	c6
539	a9	b5	c7
540	a9	b6	c1
541	a9	b6	c2
542	a9	b6	c3
543	a9	b6	c4
544	a9	b6	c5
545	a9	b6	c6
546	a9	b6	c7

No.	Cp	Bridge	Flu
547	a9	b7	c1
548	a9	b7	c2
549	a9	b7	c3
550	a9	b7	c4
551	a9	b7	c5
552	a9	b7	c6
553	a9	b7	c7
554	a9	b8	c1
555	a9	b8	c2
556	a9	b8	c3
557	a9	b8	c4
558	a9	b8	c5
559	a9	b8	c6
560	a9	b8	c7
561	a9	b9	c1
562	a9	b9	c2
563	a9	b9	c3
564	a9	b9	c4
565	a9	b9	c5
566	a9	b9	c6
567	a9	b9	c7
568	a10	b1	c1
569	a10	b1	c2
570	a10	b1	c3
571	a10	b1	c4
572	a10	b1	c5
573	a10	b1	c6
574	a10	b1	c7
575	a10	b2	c1
576	a10	b2	c2
577	a10	b2	c3
578	a10	b2	c4
579	a10	b2	c5
580	a10	b2	c6
581	a10	b2	c7
582	a10	b3	c1
583	a10	b3	c2
584	a10	b3	c3
585	a10	b3	c4
586	a10	b3	c5
587	a10	b3	c6
588	a10	b3	c7

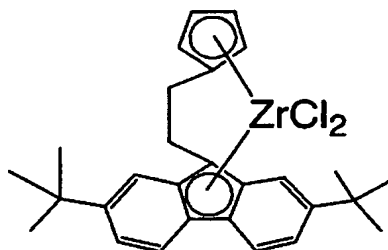
No.	a10	Bridge	Flu
589	a10	b4	c1
590	a10	b4	c2
591	a10	b4	c3
592	a10	b4	c4
593	a10	b4	c5
594	a10	b4	c6
595	a10	b4	c7
596	a10	b5	c1
597	a10	b5	c2
598	a10	b5	c3
599	a10	b5	c4
600	a10	b5	c5
601	a10	b5	c6
602	a10	b5	c7
603	a10	b6	c1
604	a10	b6	c2
605	a10	b6	c3
606	a10	b6	c4
607	a10	b6	c5
608	a10	b6	c6
609	a10	b6	c7
610	a10	b7	c1
611	a10	b7	c2
612	a10	b7	c3
613	a10	b7	c4
614	a10	b7	c5
615	a10	b7	c6
616	a10	b7	c7
617	a10	b8	c1
618	a10	b8	c2
619	a10	b8	c3
620	a10	b8	c4
621	a10	b8	c5
622	a10	b8	c6
623	a10	b8	c7
624	a10	b9	c1
625	a10	b9	c2
626	a10	b9	c3
627	a10	b9	c4
628	a10	b9	c5
629	a10	b9	c6
630	a10	b9	c7

上記の表に従えば、No. 2のリガンド構造はa1-b1-c2の組み合わせを意味し、金

属部分のMQ<sub>j</sub>がZrCl<sub>2</sub>の場合は、下記メタロセン化合物（化12）を例示したことになる。

【0024】

【化12】



【0025】

上記一般式（I）におけるMQ<sub>j</sub>の具体例としては、ZrCl<sub>2</sub>、ZrBr<sub>2</sub>、ZrMe<sub>2</sub>、ZrEt<sub>2</sub>、Zr(n-Pr)<sub>2</sub>、ZrMeEt、ZrClMe、ZrBrMe、Zr(s-trans-η<sup>4</sup>-1,3-butadiene)、Zr(s-trans-η<sup>4</sup>-1,4-Ph<sub>2</sub>-1,3-butadiene)、Zr(s-trans-η<sup>4</sup>-3-Me-1,3-pentadiene)、Zr(s-trans-η<sup>4</sup>-1,4-(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>-1,3-butadiene)、Zr(s-trans-η<sup>4</sup>-2,4-hexadiene)、Zr(s-trans-η<sup>4</sup>-1,3-pentadiene)、Zr(s-trans-η<sup>4</sup>-1,4-(p-tol)<sub>2</sub>-1,3-butadiene)、Zr(s-trans-η<sup>4</sup>-1,4-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,3-butadiene)、Zr(s-cis-η<sup>4</sup>-1,3-butadiene)、Zr(s-cis-η<sup>4</sup>-1,4-Ph<sub>2</sub>-1,3-butadiene)、Zr(s-cis-η<sup>4</sup>-3-Me-1,3-pentadiene)、Zr(s-cis-η<sup>4</sup>-1,4-(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>-1,3-butadiene)、Zr(s-cis-η<sup>4</sup>-2,4-hexadiene)、Zr(s-cis-η<sup>4</sup>-1,3-pentadiene)、Zr(s-cis-η<sup>4</sup>-1,4-(p-tol)<sub>2</sub>-1,3-butadiene)、Zr(s-cis-η<sup>4</sup>-1,4-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-1,3-butadiene)、Zr(OTs)<sub>2</sub>、Zr(OMs)<sub>2</sub>、Zr(OTf)<sub>2</sub>など、およびこれら遷移金属を、ジルコニウムからチタンまたはハフニウムに替えたものなどを挙げることができる。

【0026】

（B）前記第4族遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物

前記した第4族遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物（B）としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物

およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

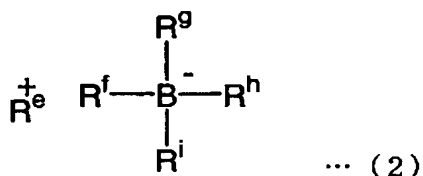
### 【0027】

具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$ （Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、たとえば トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリメチルボロン、トリイソブチルボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

### 【0028】

#### 【化13】



式中、 $R^{e+}$ としては、 $H^+$ 、カルベニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $R^f \sim R^i$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

### 【0029】

前記カルベニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルベニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)カルベニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルベニウムカチオンなどの三置換カルベニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリ(n-プロピル)アンモニウムカチオン

、トリイソプロピルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオン、トリイソブチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

### 【0030】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリス(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

上記のうち、 $\text{Re}$ としては、カルベニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルベニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

カルベニウム塩として具体的には、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリス(4-メチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)カルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができる。

### 【0031】

アンモニウム塩としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩などを挙げるができる。

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)

)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(p-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(o-トリル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムなどが挙げられる。

### 【0032】

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが挙げられる。

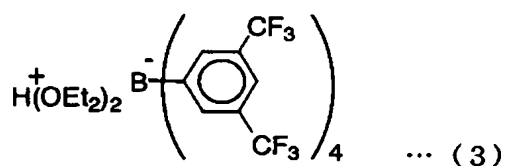
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

### 【0033】

さらに、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、あるいは下記式(3)または(4)で表されるボレート化合物、または下記式(5)で表される活性水素を含むボレート化合物、または下記式(6)で表されるシリル基を含むボレート化合物などを挙げることもできる。

【0034】

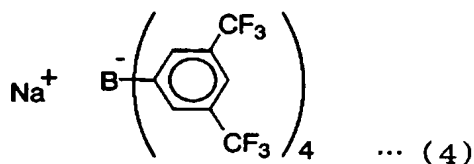
【化14】



(式中、Etはエチル基を示す。)

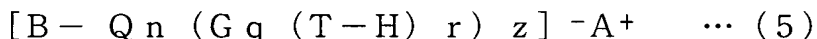
【0035】

【化15】



【0036】

活性水素を含むボレート化合物：



ここで、Bはホウ素を表す。Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数1～20を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、プロピレン、1,4-ブタジエン、p-フェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカルGはr+1の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合rは(T-H)基と結合する。A<sup>+</sup>はカチオンである。



## 【0037】

上記一般式中のTはO、S、NR<sup>j</sup>、またはPR<sup>j</sup>を表し、R<sup>j</sup>はヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカルバニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、またはハイドライドを表す。qは1以上の整数で好ましくは1である。T-Hグループとしては、-OH、-SH、-NR<sup>j</sup>H、または-PR<sup>j</sup>Hが挙げられ、ここでR<sup>j</sup>は炭素数1~18好ましくは炭素数1~10のヒドロカルビニルラジカルまたは水素である。好ましいR<sup>j</sup>グループはアルキル、シクロアルキル、アリル、アリルアルキルまたは炭素数1~18を有するアルキルアリルである。-OH、-SH、-NR<sup>j</sup>Hまたは-PR<sup>j</sup>Hは、例えば、-C(O)-OH、-C(S)-SH-C(O)-NR<sup>j</sup>H、及びC(O)-PR<sup>j</sup>Hでもかまわない。最も好ましい活性水素を有する基は-OH基である。Qは、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルラジカルなどである。ここでn+zは4である。

## 【0038】

上記一般式(5)の[B-Q<sup>n</sup>(G<sup>q</sup>(T-H)<sup>r</sup>)<sup>z</sup>]として、例えば、トリフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、ジフェニルージ(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリフェニル(2,4-ジヒドロキシフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(2,4-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3,5-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス[3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル](ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(2-ヒドロキシエチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシブチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェニル]ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ボレートなどが挙げられ、最も好ましくはトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートである。さらに上記ボレート化合物の-OH基を-NHR<sup>j</sup>(ここで、R<sup>j</sup>はメチル、エチル、t-ブ

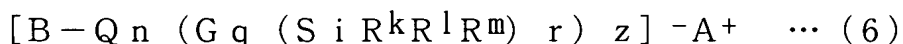
チル)で置換したものも好ましい。

### 【0039】

ボレート化合物の対カチオンである $A^+$ としては、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。またそれ自信が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオンも挙げられる。これらカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムイオン、ジフェニルカルボニウムイオン、シクロヘプタトリニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、N, N-ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、2, 4, 6-ペントメチルアンモニウム、N, N-ジメチルフェニルアンモニウム、ジ-*i*-プロピル)アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリホスホニウム、トリジメチルフェニルホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルオキソニウムイオン、トリエチルオキソニウムイオン、ピリニウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオンなどが挙げられる。なかでも特にアンモニウムイオンが好ましい。

### 【0040】

シリル基を含むボレート化合物:



ここで、Bはホウ素を表す。Gは多結合性ヒドロカーボンラジカルを表し、好ましい多結合性ヒドロカーボンとしては炭素数1~20を含むアルキレン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルであり、Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、プロピレン、1,4-ブタジエン、*p*-フェニレンメチレンがあげられる。多結合性ラジカルGは $r+1$ の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合 $r$ は $(SiR^kR^lR^m)$ 基と結合する。 $A^+$ はカチオンである。

上記一般式中の $R^k$ 、 $R^l$ 、 $R^m$ はヒドロカルバニルラジカル、トリヒドロカル

バニルシリルラジカル、トリヒドロカルバニルゲルマニウムラジカル、水素ラジカル、アルコキシラジカル、ヒドロキシラジカルまたはハロゲン化合物ラジカル、を表す。 $R^k$ 、 $R^l$ 、 $R^m$ は同一でも独立でも良い。 $Q$ は、ハイドライド、ジヒドロカルビルアミド、好ましくはジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ハイドロカルビル、置換ハイドロカルビルラジカルなどであり、さらに好ましくはペンタフルオロベンジルラジカルである。ここで  $n+z$  は 4 である。

#### 【0041】

上記一般式 (6) 中の  $[B-Q_n(G_q(S_iR^kR^lR^m)_r)_z]$  として、例えば、トリフェニル(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、ジフェニル-ジ(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、トリフェニル(4-ジメチルメトキシシリルフェニル)ボレート、トリ(p-トリル)(4-トリエトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ジメチルクロロシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ジメチルメトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-トリメトキシシリルフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ジメチルクロロシリル-2ナフチル)ボレートなどが挙げられる。

ボレート化合物の対カチオンである  $A^+$  は 上記式 (5) 中の  $A^+$  と同じものが挙げられる。

#### 【0042】

ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン (14)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

## 【0043】

カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13)、6,9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン (13)、2,7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート (14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート (12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)

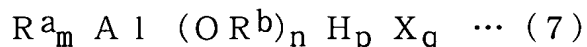
アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

尚、上記のような第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)は、2種以上混合して用いることができる。

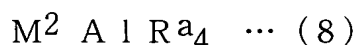
#### 【0044】

##### (C) 有機アルミニウム化合物

オレフィン重合用触媒を形成する(C)有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式(7)で表される有機アルミニウム化合物、下記一般式(8)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物、または有機アルミニウムオキシ化合物などを挙げることができる。



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)

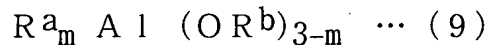


(式中、 $M^2$  はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$  は炭素原子数が1～15、好ま

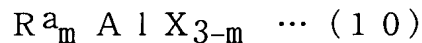
しくは 1～4 の炭化水素基を示す。)

### 【0045】

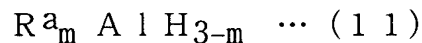
上記一般式 (7) で表される有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式 (9)、(10)、(11)、または (12) で表される化合物などを例示できる。



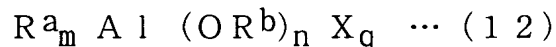
(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは 1、 $5 \leq m \leq 3$  の数である。)



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は好ましくは  $0 < m < 3$  である。)



(式中、 $R^a$  は炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示し、 $m$  は好ましくは  $2 \leq m < 3$  である。)



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1～15、好ましくは 1～4 の炭化水素基を示し、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $m$  は  $0 < m \leq 3$ 、 $n$  は  $0 \leq n < 3$ 、 $q$  は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + q = 3$  である。)

### 【0046】

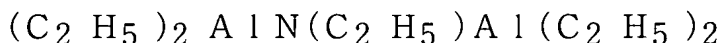
上記一般式 (9)、(10)、(11)、または (12) で表されるアルミニウム化合物として、より具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ $n$ -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ $n$ -アルキルアルミニウム；トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリ $sec$ -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルア

ルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；一般式  $(i-C_4H_9)_x Al_y(C_5H_{10})_z$ （式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。）などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；一般式  $R_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルア

ルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

#### 【0047】

また、上記一般式（7）で表される化合物に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、



などを挙げることができる。

上記一般式（8）で表される化合物としては、例えば、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを挙げることができる。

#### 【0048】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組み合わせ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組み合わせなどを使用することもできる。

これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記一般式（7）で表される有機アルミニウム化合物、または上記一般式（8）で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0049】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

（1）吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグ



ネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

#### 【0050】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、上記一般式(9)で表される有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。なお、トリメチルアルミニウムから調製されるアルミノキサンは、メチルアルミノキサンあるいはMAOと呼ばれ、特によく用いられる化合物である。

#### 【0051】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン

などの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

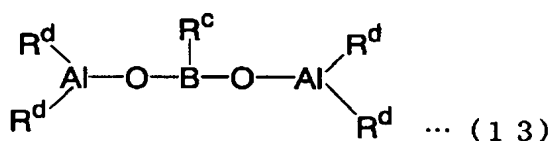
#### 【0052】

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(13)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

#### 【0053】

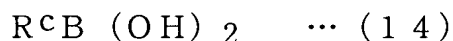
#### 【化16】



(式中、 $R^c$ は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 $R^d$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。)

#### 【0054】

上記一般式(13)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(14)で表されるアルキルボロン酸と有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。



(式中、 $R^c$ は前記と同じ基を示す。)

#### 【0055】

上記一般式(14)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0056】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上記一般式(7)または(8)で表される有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0057】

図1に本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような第4族遷移金属化合物(A)、前記第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)、また、場合によっては有機アルミニウム化合物(C)とから形成される。このようなオレフィン重合用触媒は、高い重合活性で分子量分布の狭いエチレン(共)重合体を製造することができる。また、重合活性が高いため滞留時間を短くすることができる。

本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が3以上のオレフィンとを共重合させて低分子量エチレン(共)重合体であるエチレン系ワックスを製造する。

## 【0058】

ここで炭素原子数が3以上のオレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンを挙げることができる。これらの炭素原子数が3以上のオレフィンは2種以上用いることもできる。

重合反応における重合原料オレフィン中のエチレン含有量は、通常60～100モル%、好ましくは70～100モル%の範囲であり、炭素原子数が3以上のオレフィンの含有量は、通常0～40モル%、好ましくは0～30モル%の範囲である。

## 【0059】

本発明では、重合反応は炭化水素媒体中で実施される。このような炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などを挙げることができる。さらに、重合に用いるオレフィンを用いることもできる。

## 【0060】

本発明では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に重合を行うが、この際には、上記第4族遷移金属化合物(A)は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として通常、 $10^{-8}$ ～ $10^{-2}$ グラム原子/リットル、好ましくは $10^{-7}$ ～ $10^{-3}$ グラム原子/リットルの範囲の量で用いられる。

前記第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)は、第4族遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子1モルに対して、通常、約1～50モル、好ましくは1～20モルとなるような量で用いられる。

また、場合によって用いられる、有機アルミニウム化合物(C)は、第4族遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B)1モルに対して

、通常、約 1 ～ 5 0 0 モル、好ましくは約 1 ～ 3 0 0 モルとなるような量で用いられる。

#### 【 0 0 6 1 】

本発明では、エチレンの重合、またはエチレンと炭素原子数が 3 以上のオレフィンとの共重合は、通常 1 0 0 ℃ 以上、好ましくは 1 0 0 ～ 2 5 0 ℃、より好ましくは 1 2 0 ～ 2 5 0 ℃、特に好ましくは 1 3 0 ～ 2 0 0 ℃ の範囲で行われる。

重合温度を上記のような範囲内にとすると、重合系の除熱が容易であり、除熱装置を小型化することができる。また、同一の除熱装置では、除熱効率が上がるので生産性を向上させることができる。さらに、高温で重合を行うためポリマー濃度を高くしても、溶液粘度があまり高くなりず攪拌動力も低減でき、高濃度で重合することができるため生産性が向上する。

#### 【 0 0 6 2 】

通常エチレンを（共）重合する場合には、重合温度を安定させるために溶媒などを循環して除熱が行われている。ここで用いられる除熱装置では、一般に除熱量が同じであれば重合温度が高い程伝熱面積を小さくすることができ、その効果は、冷却媒体等の条件の選択によって変化するが、たとえば冷却水を用いて単純な向流型の熱交換器を用いたときに、重合温度が 1 0 0 ℃ である場合には、重合温度が 7 0 ℃ である場合に比べて、必要伝熱面積を約 2 分の 1 にすることも可能となる。このように重合温度を高くすると、必要伝熱面積を小さくすることができ、除熱装置を小型化することができるため、設備費を削減することができる。

#### 【 0 0 6 3 】

平均滞留時間（重合時間）は、1 時間以下、好ましくは 4 0 分以下、より好ましくは 3 0 分以下、好ましくは 5 ～ 2 0 分である。重合圧力は、通常大気圧 ～ 1 0 0 k g / c m<sup>2</sup>、好ましくは大気圧 ～ 5 0 k g / c m<sup>2</sup>、より好ましくは大気圧 ～ 4 0 k g / c m<sup>2</sup> の範囲である。

#### 【 0 0 6 4 】

得られるエチレン系ワックスの分子量は、重合反応系に供給する水素量および／または重合温度により調節することができる。重合反応系に供給される水素量は、エチレンに対する水素のモル比として、通常 0 . 0 1 ～ 2、好ましくは 0 .

0.5～1の範囲である。

本発明では、重合反応が終了した重合反応混合物を、常法によって処理することによりエチレン系ワックスが得られる。このようにして得られるエチレン系ワックスは、エチレンの単独重合体、またはエチレンとオレフィンとの共重合体であり、その135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.60 dl/g以下である。好ましくは、0.40 dl/g以下、より好ましくは0.005～0.40 dl/g、さらに好ましくは0.005～0.35 dl/g、特に好ましくは0.01～0.30 dl/gの範囲である。この、エチレン系ワックス中の、エチレン成分単位の含有率は、80～100モル%、好ましくは85～100モル%の範囲であり、炭素原子数が3以上のオレフィン成分単位の含有率は、0～20モル%、好ましくは0～15モル%の範囲である。

#### 【0065】

また、エチレン系ワックスのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、通常3以下、好ましくは2.5以下であり、融点は、132℃以下である。

#### 【0066】

##### 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### 〔実施例1〕

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン1リットルを装入し、系内の温度を145℃に昇温した後、水素を0.3 MPa-Gとなるまで導入した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、トリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.04ミリモルおよびエチレン（1-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド0.00005ミリモルを窒素で圧入することにより重合を開始した。150℃で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマ

一溶液を、80℃で減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $[\eta]$ が0.05 dl/gのエチレン重合体20.0 gを得た。結果を表1に示す。

#### 【0067】

##### 〔実施例2〕

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン1リットルを装入し、系内の温度を145℃に昇温した後、水素を0.2 MPa-Gとなるまで導入した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、トリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.04ミリモルおよびエチレン（1-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド0.00005ミリモルを窒素で圧入することにより重合を開始した。150℃で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、80℃で減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $[\eta]$ が0.11 dl/gのエチレン重合体32.0 gを得た。結果を表1に示す。

#### 【0068】

##### 〔実施例3〕

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン1リットルを装入し、系内の温度を145℃に昇温した後、水素を1.0 MPa-Gとなるまで導入した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、トリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.04ミリモルおよびエチレン（1-シクロペンタジエニル）（3,6-*t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライド0.0001ミリモルを窒素で圧入することにより重合を開始した。150℃で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、80℃で減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $[\eta]$ が0.04 dl/gのエチレン重合体11.0 gを得た。結果を表1に示す。

#### 【0069】

## 〔実施例 4〕

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 1 リットルを装入し、系内の温度を 145℃に昇温した後、水素を 0.2 MPa-G となるまで導入した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3 MPa-G に保ち、トリイソブチルアルミニウム 0.3 ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.04 ミリモルおよびエチレン（1-シクロペンタジエニル）（3,6-*t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロライド 0.00005 ミリモルを窒素で圧入することにより重合を開始した。150℃で 30 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、80℃で減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $[\eta]$  が 0.22 dl/g のエチレン重合体 16.1 g を得た。結果を表 1 に示す。

## 【0070】

## 〔比較例 1〕

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 1 リットルを装入し、系内の温度を 145℃に昇温した後、水素を 1.3 MPa-G となるまで導入した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 3 MPa-G に保ち、トリイソブチルアルミニウム 0.3 ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート 0.04 ミリモルおよびエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロライド 0.0002 ミリモルを窒素で圧入することにより重合を開始した。150℃で 30 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、80℃で減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $[\eta]$  が 0.04 dl/g のエチレン重合体 12.7 g を得た。結果を表 1 に示す。

## 【0071】

## 〔実施例 5〕

十分に窒素置換した内容積 2 リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 1 リットルを装入し、続けて、プロピレン 100 g を装入した。系内の温度を 1



45℃に昇温した後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、トリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.04ミリモルおよびエチレン（1-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド0.0002ミリモルを窒素で圧入することにより重合を開始した。150℃で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、80℃で減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $[\eta]$ が0.56 dl/gのエチレン重合体23.6 gを得た。結果を表2に示す。

#### 【0072】

##### 〔実施例6〕

十分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン1リットルを装入し、続けて、プロピレン80 gを装入した。系内の温度を145℃に昇温した後、水素を0.1 MPa-Gとなるまで導入した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を3 MPa-Gに保ち、トリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.04ミリモルおよびエチレン（1-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロライド0.0002ミリモルを窒素で圧入することにより重合を開始した。150℃で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンをパージした。得られたポリマー溶液を、80℃で減圧下で一晩乾燥した。その結果、 $[\eta]$ が0.18 dl/gのエチレン重合体28.8 gを得た。結果を表2に示す。

#### 【0073】

【表 1】

表 1

	成分 (A)		成分 (B)		成分 (C)		水素圧 * 1	重合 温度 ℃	重合 時間 分	収量 g	[η] dl/g	重合活 性 * 2
	種類	量 mmol	種類	量 mmol	種類	量 mmol						
実施例 1	a	0.00005	I	0.04	TIBA	0.3	0.3	150	30	20	0.05	400000
実施例 2	a	0.00005	I	0.04	TIBA	0.3	0.2	150	30	32	0.11	640000
実施例 3	b	0.0001	I	0.04	TIBA	0.3	1	150	30	11	0.04	110000
実施例 4	b	0.00005	I	0.04	TIBA	0.3	0.2	150	30	16.1	0.22	322000
比較例 1	c	0.0002	I	0.04	TIBA	0.3	1.3	150	30	12.7	0.04	63500

a: エチレン (1-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド

b: エチレン (1-シクロペンタジエニル) (3,6-ジ-1-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロライド

c: エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド

I: N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

TIBA: トリイソブチルアルミニウム

\* 1: MPa-G

\* 2: g-PE/mmol-Zr

【0074】

【表 2】

表2

	成分 (A)		成分 (B)		成分 (C)		プロピレン g	水素 圧 * 1	重合 温度 ℃	重合 時間 分	収量 g	[ $\eta$ ] dl/g	密度 kg/m <sup>3</sup>	重合活 性 * 2
	種類	量 mmol	種類	量 mmol	種類	量 mmol								
実施例 5	a	0.0002	I	0.04	TIBA	0.3	100.0	0	150	30	23.6	0.56	902	118000
実施例 6	a	0.0002	I	0.04	TIBA	0.3	80.0	0.1	150	30	28.8	0.18	897	144000

a: エチレン (1-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロライド

I: N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート

TIBA: トリイソブチルアルミニウム

\* 1: MPa-G

\* 2: g-Polymer/mmol-Zr

【0075】

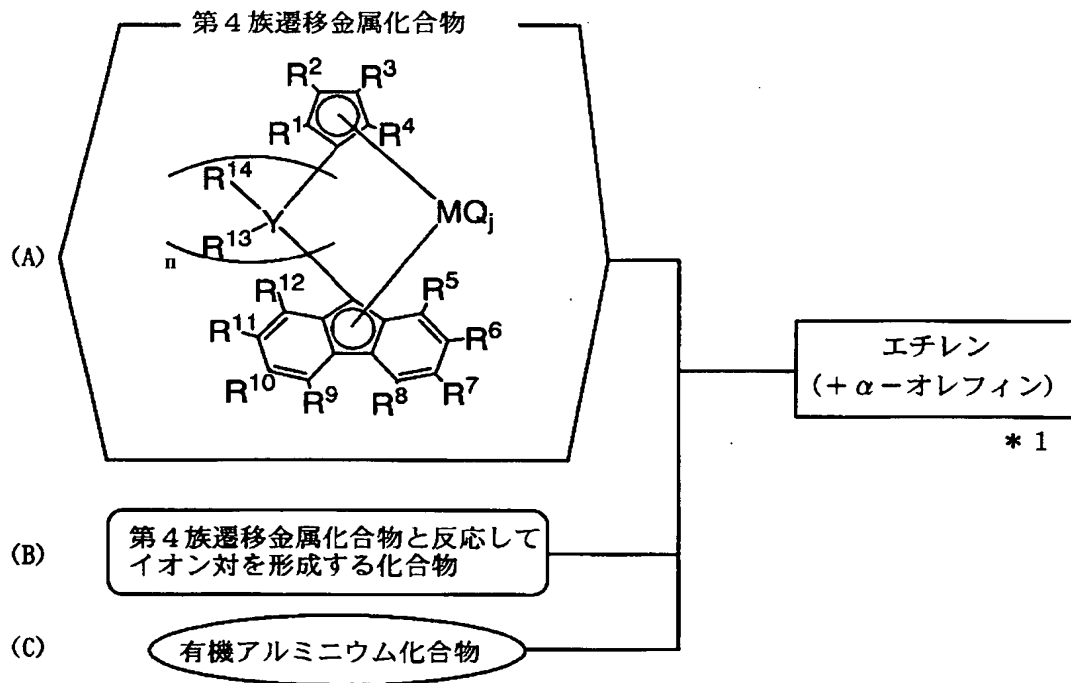
【発明の効果】本発明は、分子量分布が狭いエチレン系ワックスを高い生産効率で製造することができる。また、重合温度を 1 0 0 ℃以上にすると、分子量分布が狭く、融点が低いエチレン系ワックスを高い生産効率で製造することができる。さらに、除熱装置を小型化することができ、設備費を削減できるとともに、滞留時間を短くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す概念図である。

【書類名】 図面

【図 1】



\* 1 : 極限粘度 $[\eta] \leq 0.60$  dl/g

【書類名】 要約書

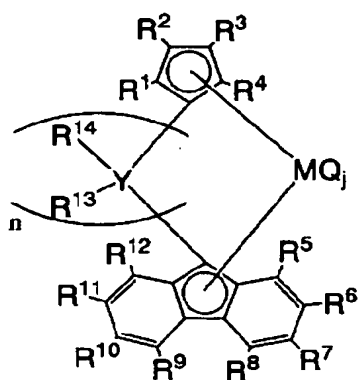
【要約】

【課題】

分子量分布の狭いエチレン系ワックスを効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (1) で表される第 4 族遷移金属化合物、(B) 前記第 4 族遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物、および (C) 有機アルミニウム化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下にエチレンを単独重合させるか、あるいはエチレンと炭素原子数が 3 以上のオレフィンとを共重合させて、極限粘度  $[\eta]$  が  $0.60 \text{ dl/g}$  以下であるエチレン (共) 重合体を形成させることを特徴とするエチレン系ワックスの製造方法。

【化 1】



... (1)

式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$  は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^1$  から  $R^{14}$  までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよく、 $M$  は  $Ti, Zr$  または  $Hf$  であり、 $Y$  は第 14 族原子であり、 $Q$  はハロゲン、炭素数が 1~10 の炭化水素基、炭素数が 10 以下の中性、共役または非共役ジエン、アニオン配位子、および孤立電子対で配位可能な中性配位子からなる群から同一または異なる組合せで選ばれ、 $n$  は 2~4 の整数、 $j$  は 1~4 の整数である。

【選択図】 なし

特願 2002-316579

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2003年11月 4日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
氏 名 三井化学株式会社